

English Fulltext



(11)Publication number: 100240689 B1
(43)Date of publication of application: 28.10.1999

(71)Applicant: URAY CO., LTD.
(72)inventor: HWANG, GONG HYEON
KIM, MYEONG HWA
MUN, UNG SIK
PARK, MIN BAE
PARK, MYEONG SUK
SHIN, SEOK HO

(51)Int. Cl. C09K 3/16

(54) ANTISTATIC PHOTOCURABLE MONOMER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND PRODUCT USING THE SAME

(57) Abstract:

[illegible]

C1-C14 alkyl which is substituted by at least one selected from the group consisting of hydroxy, methyl, halide, amine, or carboxyl group, Pn is hydroxy-branched C1-C19 alkyl, l is an integer of 1-14, and X- is an equivalent material correspondent to a monovalent inorganic or organic acid such as acetic acid, acrylic acid, methane sulfonate, and etc.

COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (19971205)
Notification date of refusal decision (00000000)
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (19990730)
Patent registration number (1002406890000)

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶
C09K 3/16

(11) 공개번호 특1999-0047851
(43) 공개일자 1999년07월05일

(21) 출원번호	10-1997-0066391
(22) 출원일자	1997년12월05일
(71) 출원인	주식회사 유레아 김상진 경기도 화성군 정남면 관항리 245-1
(72) 발명자	황공현 서울특별시 강남구 일원동 735번지 가람아파트 104동 402호 김명화 경기도 군포시 궁내동 숲거아파트 732-1701 신석호 경상남도 창원군 계성면 계성리 895 박명숙 경기도 화성군 정남면 신리 덕신흥빌 103-201 문웅식 서울특별시 강북구 미아2동 794-4번지 박민배 대전광역시 서구 갈마동 402-2 쌍용아파트 2-702
(74) 대리인	이철 엄승윤

심사청구 : 있음

(54) 대전방지용 광경화형 모노머, 이의 제조방법 및 이를 이용한 제품

요약

본 발명은 영구 대전방지 기능이 우수한 새로운 형태의 광경화형 모노머의 제조방법과 이를 이용한 광경화형 수지 조성물의 응용에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 대전방지 효과가 뛰어난 상기 기능성 모노머를 높은 수득률로 제조하는 방법과 이를 응용한 광경화형 수지 조성물을 다양한 재료의 표면에 코팅처리하여 대전방지 기능을 부여함으로써 대기중에 존재하는 각종 먼지나 기름때가 효과적으로 달라붙지 않게 하는 기술의 개발에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

본 발명은 영구 대전방지 기능이 우수한 새로운 형태의 광경화형 모노머, 이의 제조방법과 이를 이용한 제품에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 대전방지 효과가 뛰어난 기능성 모노머와 이를 높은 수득률로 제조하는 방법과 이를 함유하는 광경화형 수지 조성물을 다양한 재료의 표면에 코팅처리하여 대전방지 기능을 부여함으로써 대기중에 존재하는 각종 먼지나 기름때가 효과적으로 달라붙지 않게 할 수 있는 대전방지용 광경화형 모노머, 이의 제조방법 및 이를 이용한 제품에 관한 것이다.

현재 전기, 전자 재료, 건축재료, 광학 재료, 자동차 부품 재료 등에 광범위하게 사용되는 플라스틱 재료로는 염화비닐 수지(PVC), 메틸메타아크릴레이트 수지(PMMA), 폴리카보네이트 수지(PC), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(ABS), 및 폴리 에스테르 필름(PET) 등을 들 수 있는데, 이것들은 타소재에 비해 경량이며 단단하고 가공하기 쉬운 성질 등의 우수한 특징을 가지고 있으나, 이들의 표면은 내마모성, 내약품성, 내화학적 등이 떨어져고, 전기 절연성이 높기 때문에 다른 물체와의 마찰이나 외부의 충격에 의해 발생하는 정전기를 쉽게 축적하여 공기중의 먼지를 흡착하여 오염되기 쉬우며 기름때가 묻었을 경우 잘 닦이지 않으므로 다양한 응용으로의 한계를 지니고 있다. 따라서, 이들 재료의 표면에는 일반적으로 열 경화나 자외선 경화방법으로 하드코팅(hard coating) 처리하여 내마모성, 내약품성, 내화학적, 내후성 등의 표면 물성을 크게 개선하였으나, 코팅표면에서의 전기저항이 더욱 높아져 정전기 발생에 의한 내오염성은 향상시킬 수 없었다.

그러므로, 플라스틱 표면에서 발생하는 정전기를 효과적으로 줄일 수 있는 다양한 코팅기술이 응용되어져 왔다. 현재까지 널리 사용되고 있는 저분자량의 계면활성제 형태(91 Asia RadTech, 일본공개특허 제 93-339,336호)는 비반응형으로 시간이 지남에 따라 경화된 도막 표면으로 이탈되어 효과의 지속성이 떨어지고, 고분자로 이루어진 대전방지제(93 North America RadTech p492, 일본공개특허 제 93-295,353호, 일본공개특허 제 94-32,997호, 일본공개특허 제 94-65,559호)는 표면의 물성 조절이 어렵고 효과의 지속성과 첨가량의 한계를 가지고 있다. 또한, 도전성 산화금속 필러(filler)를 이용한 방법(일본공개특허 제 94-65,529호)은 플라스틱 표면 저항을 효율적으로 낮출수는 있으나 가격이 고가이고 코팅 두께 조절이 어려울 뿐만 아니라 광 투과율을 떨어뜨려 투명 광학 재료의 응용에 적용하기 힘들다는 단점을 가지고 있다.

최근에 들어와서는 광경화형 수지의 기본 골격에 새로운 형태의 반응형 모노머를 첨가하거나, 올리고머 형태로 공중합시켜 수지 골격에 결합시킴으로써 영구적으로 대전방지 효과를 나타내게 하는 방법(대한민국 특허출원 제 94-11065호, 제 96-46217호)이 시도되고 있는데, 이는 표면 저항을 낮출수 있는 4급 암모늄염을 가지고 있는 동시에 광경화 반응을 일으킬 수 있는 아크릴기를 포함하게 된다. 그러나, 이러한 방법은 사용량에 따라 경화된 도막의 물성과 경화 조건에 큰 영향을 미치고 광경화형 수지 조성물과의 상용성 및 경화된 도막에서의 황변현상 등의 문제점을 가지고 있다. 또한, 일반적인 양이온성 암모늄염 대전방지제는 유기용매 존재하에서 고체 형태로 제조하거나, 수용성이나 알코올 용매에서 용액상태로 제조하지만, 이러한 방법은 공정상의 어려움과 광경화형 수지의 물성을 저하시킬 수 있다. 그러므로, 광경화 수지에서 물성 조절이 용이하고 경화속도, 황변성, 상용성 등이 우수한 반응형 대전방지용 원료의 개발이 요구되며, 더불어 다양한 응용 분야에 적합하도록 광경화형 수지 조성물의 개발이 이루어져야 한다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명자들은 광범위한 연구를 수행한 결과, 새로운 형태의 단관능성 반응형 모노머를 단순화하면서도 폐수가 발생하지 않는 환경 친화적 공정을 통해 높은 수득율로 합성하였으며, 신규의 원료를 이용하여 제조된 광경화형 수지 조성물을 다양한 플라스틱 재료에 코팅처리한 후 다양한 종합 물성을 측정하여 얻어진 코팅 도막은 영구적 대전방지 기능을 유지하면서 내후성, 상용성, 황변성, 내오염성 등이 우수하였기에 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 상술한 문제점을 해결할 수 있는 신규의 대전방지 기능이 우수한 단관능성 반응형 모노머를 제공하는데 있다.

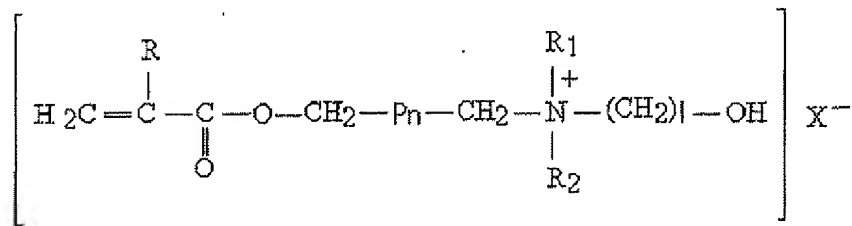
본 발명의 다른 목적은 상기 단관능성 반응형 모노머를 용이하게 환경 친화적인 공정으로 합성할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 단관능성 반응형 모노머를 함유하는 광경화형 수지 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 광경화형 수지 조성물이 코팅된 제품을 제공하는데 있다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 4급 암모늄염을 함유하는 단관능성 반응형 모노머는 하기 화학식 1로 표시된다.

[화학식 1]



상기 화학식에서 R은 수소 또는 메틸기, R₁ 및 R₂는 서로 같거나 다르게 수소, 또는 하이드록시, 메틸, 할라이드, 아민기 및 카르복실기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기가 하나 또는 그 이상 치환된 선형의 탄소수 1~14의 알킬기, Pn은 결사슬에 하이드록시기를 갖는 탄소수 1~19의 알킬기, l은 1~14의 정수, X⁻는 1가의 무기 또는 유기산에 상응하는 등가물이다.

상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제조방법은 다양한 치환기를 갖는 1차, 2차 또는 3차 아민에 무기산 또는 유기산과 당량비 1 : 1로 -10~30℃의 온도에서 반응시킨 화합물을 에폭시기를 갖는 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트와 1 : 1의 당량비로 30~60℃의 온도에서 반응시키는 것으로 이루어진다.

상기 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 영구 대전방지 기능을 갖는 광경화형 수지 조성물은 적어도 2개 이상의 아크릴 그룹을 갖는 광경화형 올리고머 25~45중량%, 상기 화학식 1로 표시되는 대전방지 기능을 갖는 단관능성 아크릴 모노머 15~35중량%, 1관능성부터 다관능성을 갖는 반응성 희석제 및 물성 강화 아크릴 모노머 15~35중량%, 광개시제 3~6중량%, 및 광활성을 위한 기타 첨가제 0.2~0.4중량%를 포함한다.

상기 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 영구 대전방지능을 갖는 투명한 프라스틱 제품은 상기 광경화 수지 조성물을 염화비닐 수지, 메틸메타아크릴레이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 수지, 폴리 에스테르 필름 또는 유리 등의 다양한 기질에 2~40μm의 두께로 코팅시켜 얻는다.

발명의 구성 및 작용

이하 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 다양한 치환기를 갖는 1차, 2차 또는 3차 아민과 무기산 또는 유기산을 당량비 1 : 1로 반응시켜 -10~30℃의 온도에서 반응시킨 후, 에폭시기를 갖는 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트 화합물과 다시 1 : 1의 당량비로 30~60℃의 온도에서 반응시켜 제조한다. 상기 1차, 2차 또는 3차 아민과 무기산 또는 유기산의 반응 당량비가 1 : 1을 벗어나면 후속 반응에서 반응이 완결되지 못하거나 과량의 산 때문에 부반응이 일어날 수 있고, 반응온도는 발열반응이 일어나므로 -10~30℃가 바람직하다. 또한, 상기 반응물을 에폭시기를 갖는 아크릴레이트 화합물과 반응시 반응온도가 60℃를 초과하면 겔(gel)화되는 경향이 있다.

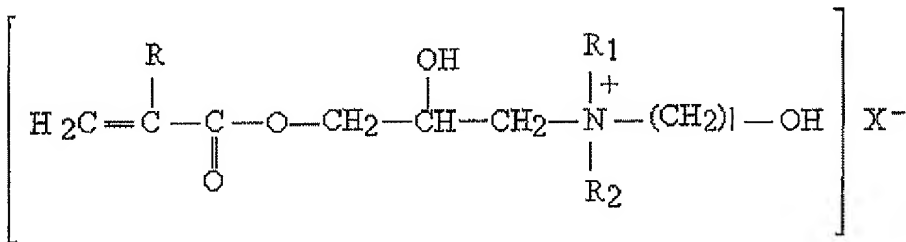
본 발명에서 사용가능한 1차 아민으로는 에탄올 아민, 프로판올 아민, 부탄올 아민, 헵탄올 아민, 옥타놀 아민, 노나놀 아민, 데카놀 아민, 운데카놀 아민, 도데카놀 아민, 테트라데카놀 아민 또는 이들에 상응하는 아민이 있고, 2차 아민으로는 N-메틸에탄올 아민, N-에틸에탄올 아민, N-프로필에탄올 아민, 디에탄올 아민, N-메틸데카놀 아민, N-메틸도데실 아민, N-메틸테트라데카놀 아민 또는 이들에 상응하는 아민이 있으며, 3차아민으로는 N,N-디메틸에탄올 아민, N,N-디에틸에탄올 아민, 2-[2-(디메틸아미노)에톡시]에탄올, 3-디메틸아미노-1-프로판올, 1-디메틸아미노-1,2-프로판디올, 1-디메틸아미노-2-프로판올, 1-디메틸아미노-10-데카놀, 1-디메틸아미노-11-운데카놀, 1-디메틸아미노-12-도데카놀, 1-디메틸아미노-14-테트라데카놀, N-메틸디에탄올 아민, 또는 이들에 상응하는 아민이 있다.

상기 무기산은 H_3PO_4 , HCl, HBr 또는 HI 등이 바람직하며, 유기산은 예를 들어 초산, 글로로 아세트산, 아크릴산, 메타 아크릴산, 불소로 치환된 삼불소 초산, 메탄 설폰산, 불소로 치환된 메탄 설폰산, 카프릭산, 또는 라우릴산 등이 바람직하게 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

상기 에폭시기를 갖는 아크릴레이트는 6,7-에폭시 헵틸아크릴레이트, 5,6-에폭시 헥실아크릴레이트, 4,5-에폭시 펜틸아크릴레이트, 3,4-에폭시 부틸아크릴레이트, 2,3-에폭시 프로필아크릴레이트, 또는 이들에 상응하는 메타아크릴레이트, 예를 들어 2,3-에폭시 프로필메타아크릴레이트 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 바람직한 예는 하기 화학식 2로 표시된다.

[화학식2]



상기 화학식에서 R, R_1 , R_2 , l 및 X^- 는 전술한 바와 같다.

본 발명에 있어서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 전술한 바와 같은 방법으로 제조되어 광경화형 수지 조성물에 첨가시켜 최종 수지 조성물의 대전방지성, 내오염성 등의 물성들을 향상시킬 수 있다.

본 발명에 따른 광경화형 수지 조성물은 적어도 2개 이상의 아크릴 그룹을 갖는 광경화형 올리고머 25~45중량%, 상기 화학식 1로 표시되는 대전방지 기능을 갖는 단관능성 아크릴 모노머 15~35중량%, 1관능성부터 다관능성을 갖는 반응성 희석제 및 물성 강화 아크릴 모노머 15~35중량%, 광개시제 3~6중량%, 및 평활성을 위한 기타 첨가제 0.2~0.4중량%를 함유하고, 필요에 따라 알코올과 같은 희석용제를 첨가하여 사용한다.

본 발명의 광경화형 수지 조성물에 사용되는 상기 광경화형 올리고머는 적어도 2개 이상의 아크릴 그룹(group)을 갖는 2관능성부터 다관능성의 아크릴계 수지로서, 예를 들면 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스터 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트 및 실리콘 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상 사용할 수 있으며, 선경 UCB사의 상품명 EB 284, 9269, 1290, 5129, 80,600과 Sartomer사의 CN 963,966 등이 효과적으로 사용될 수 있다. 상기 광경화형 올리고머의 사용량은 최종 생성물 기준으로 25~45중량%가 바람직하며, 25중량% 미만이면 제조된 도막의 물성이 떨어지고, 45중량%를 초과하면 점도가 높고 물성 조절이 용이하지 않으며 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과의 상용성이 떨어져 대전방지 기능이 약화된다.

또한, 본 발명에 사용되는 상기 반응형 모노머는 단관능성의 아크릴계 모노머로서 대전방지 기능을 가진 4차 암모늄염기를 가지고 있다. 상기 모노머들을 본 발명의 수지 조성물에 사용할 경우 우수한 대전방지 효과를 나타낼 수 있다. 상기 모노머는 최종 생성물 기준으로 수지 조성물에서 15~35중량%를 사용하는 것이 바람직하며, 15중량% 미만일 경우에는 대전방지 기능이 떨어지고, 35중량%를 초과하면 경화 도막의 물성이 저하되고 경화속도가 느려지는 단점이 있다.

상기 단관능성부터 다관능성을 갖는 반응성 희석제 및 물성 강화 모노머로는 하이드록시프로필아크릴레이트(HPA), 1,6-헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 펜타에리스라올 트리아크릴레이트(PETA), 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA), 트리메틸올프로판 에톡시에이트 트리아크릴레이트(TMPEOTA) 및 디펜타에리스리올 헥사아크릴레이트(DPHA)로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상 사용할 수 있다. 사용량은 15~35중량%가 바람직하며, 15중량% 미만이면 경화 희석 효과가 떨어져 도막의 물성 조절이 어렵고, 35중량%를 초과하면 대전방지 기능이 떨어진다.

상기 공개시제는 1-히이드록시시클로헥실페닐케톤(시바가이기가사 Irgacure 184), 상기 Irgacure 184와 벤조페논을 1 : 1로 섞은 화합물(시바가이기가사 Irgacure 500), 2-히이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(시바가이기가사 Darocure 1173) 등이 사용 가능하며, 최종 수지 조성물에 대하여 3~6중량%를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명은 상기 공개시제를 사용하지 않고 전자선에 의해 본 발명의 수지 조성물을 가교화시킬 수 있다.

한편, 상기 수지 조성물에 사용되는 평활성 개선용 첨가제로는 BYK 307, 310(BYK Chemical)등이 0.2~0.4중량% 사용되며, 단순 반응 촉진제로서는 에탄올, 메탄올, 2-프로판올, 부탄올 등의 알코올류와 에틸아세테이트, 부틸아세테이트가 사용된다. 상기 단순 반응 촉진제는 코팅 점도에 알맞게 임의로 사용할 수 있다.

상술한 수지 조성물을 이용하여 본 발명에서는 열화비닐 수지, 메틸메타크릴레이트 수지, 카보네이트 수지, 폴리에스테르 필름 또는 유리 등의 다양한 기질에 2~40 μ m의 두께로 도막을 코팅처리한 후, 자외선 경화시키면 표면 코팅 처리된 투명한 플라스틱 재료를 얻을 수 있고, 이 재료는 일반적인 광경화 코팅에서 얻을 수 있는 광투과성, 내마모성, 내화학성 등의 우수한 표면 물성을 나타낼 뿐만 아니라 사용량과 배합 조건에 따라 $10^8 \sim 10^{12} \Omega/\text{cm}$ 범위의 표면저항으로 낮출 수 있으므로 우수한 영구 대전방지 효과를 나타내어 먼지나 기름때를 효과적으로 들러붙지 않게 할 수 있다. 한편, 상기 도막 코팅 두께가 40 μ m를 초과하면 접착력에 영향을 주고, 2 μ m 미만이면 대전방지 효과가 떨어진다.

이하 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보기만, 하기 예에 본 발명의 범주가 한정된 것은 아니다.

실시예 1

N-(2-하이드록시-에틸), (2-하이드록시-3-메타아크릴로일 옥시프로필), N,N-디메틸 암모늄 디메틸설페이트염

온도계, 환류냉각기, 적가편널(funnel), 테프론(teflon)으로 코팅된 자석막대, 자석교반기가 장착된 3구 플라스크에 메틸에탄올아민(75.1g, 1몰)을 넣고 반응온도를 서서히 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 올린 다음 이 반응 용액에 글리시딜메타크릴레이트(142g, 1몰)를 적가편널을 통하여 천천히 적가시키면서 반응온도를 60 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 조절한다. 적가 완료 후 50 $^{\circ}\text{C}$ 반응온도에서 2시간 반응시키면 점도가 있는 액체가 얻어진다. 얻어진 생성물이 10 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 냉각되면 다시 디메틸설페이트염(126g, 1몰)을 적가편널을 통해 천천히 떨어뜨려 반응 온도가 30 $^{\circ}\text{C}$ 를 넘지 않게 한다. 적가 완료 후 1시간동안 30 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 반응시키면 점도가 있는 액체가 얻어진다. 얇은막 크로마토그래피(TLC)로 반응의 종결을 확인한다.

실시예 2N-(2-하이드록시-에틸), (2-하이드록시-3-메타아크릴로일 옥시프로필), N,N-디메틸 암모늄 라우닐산염온도계, 환류냉각기, 적가편널, 테프론으로 코팅된 자석막대, 자석교반기가 장착된 3구플라스크에 N,N-디메틸에탄올아민(89g, 1몰)을 넣고 얼음물로 냉각시킨다. 10 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 냉각되면 라우닐산(201.3g, 1몰)을 적가편널을 통해 천천히 떨어뜨려 반응 온도가 50 $^{\circ}\text{C}$ 를 넘지 않게 한다. 적가 완료 후 반응 온도를 서서히 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 올린 다음 이 반응 용액에 글리시딜메타크릴레이트(142g, 1몰)를 적가편널을 통하여 천천히 적가시키면서 반응온도를 60 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 조절한다. 적가 완료 후 60 $^{\circ}\text{C}$ 반응온도에서 2시간 반응시키면 점도가 있는 액체가 얻어진다. 얇은막 크로마토그래피(TLC)로 반응의 종결을 확인한다.

비교예 1온도계, 환류 냉각기, 적가편널, 테프론으로 코팅된 자석막대, 자석교반기가 장착된 3구 플라스크에 디메틸아미노에틸메타크릴레이트(157g, 1몰)을 넣고 얼음물로 냉각시킨다. 10 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 냉각되면 디메틸설페이트(126g, 1몰)를 적가편널을 통해 천천히 떨어뜨려 반응온도가 30 $^{\circ}\text{C}$ 를 넘지 않게 한다. 적가 완료 후 반응 온도를 실온으로 올린 다음 1시간 더 교반시킨다.

적용예상기 실시예 1 및 2, 및 비교예 1에서 제조된 대전방지제물 하기 표 1과 같이 통상의 방법으로 혼합하여 광경화형 수지조성물을 제조한 다음, 2-프로판 알코올을 100%에 희석시킨 후, 바 코터(RDS Coating Rod) #7를 이용하여 폴리카보네이트 수지위에 약 10 μ m(경화된 상태의 도막두께)의 두께로 도포시키고 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분간 건조한 후 자외선 경화시켰다.

[표1]

성분	적용예 1	적용예 2	적용예 3	적용예 4	적용예 5	적용예 6
EB 9269		45	45	-	45	-
EB 1290	50	-	-	40	-	40
DPHA	10	-	-	10	-	10
PETA	15	5	5	10	5	10
HDDA	15	15	15	10	15	10
HPA	5	5	5	-	5	-
IRG 184	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
BYK 310	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
실시예 1 및 2, 및 비교예 1에서 제조된 대전방지제	0	실시예 125	실시예 225	실시예 125	비교예 125	비교예 125

상기 표 1의 단위는 중량%이다.

상기 적용예에서 제조된 광경화형 수지조성물을 이용하여 하기 표 2에 기재된 여러 가지 물성을 측정하여 그 결과를 기재하였다.

[표2]

실험예	적용예1	적용예2	적용예3	적용예4	적용예5	적용예6
경화성300mJ/cm ²	양호	양호	양호	양호	양호	양호
접착력	100/100	100/100	100/100	100/100	90/100	98/100
내오염성	G	V.G	V.G	V.G	G	G
표면저항	10 ¹⁶	10 ⁹	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹³
황변성	0.2	0.6	0.7	0.8	1.6	1.4
내화학적성	5	4	4	5	3	3

*주)경화성: 300mJ/cm²의 광량으로 경화 후 표면 탭키(tacky)성과 표면의 메틸메틸케톤 마찰시험 100회 도막의 손실 비교.

접착력: 1mm폭으로 바둑판 눈금 100개를 낸 뒤, 3M스카치 테이프로 5회 반복해서 떼어낸 후 남은 코팅층의 수.

내오염성: 유성매직으로 표시한 후 에탄올로 세척시 표면표시가 전혀 없으면 V.G, 흔적이 남으면 G, 지워지지 않으면 X로 표시.

표면저항: 피복의 표면저항을 초절연계를 사용하여 25℃, 습도 55%의 조건하에서 가전압 500V, 1분후의 표면저항치(Ω/cm²)를 측정.

황변성: ASTM D1925에 의해 측정내화학적성: 메탄올, 에탄올, 아세톤, 메틸아세테이트 용액에 24시간 담지 후 외관 및 접착력 비교평가) 1: 아주 나쁨, 2: 나쁨, 3: 보통, 4: 좋음, 5: 아주 좋음

발명의 효과

상기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 적용예 2~4의 수지 조성물에 신규의 대전방지 기능의 반응형 모노머로 첨가한 경우가 동일한 양으로 기존의 대전방지제를 사용한 적용예 5~6의 수지 조성물에 비하여 대전방지 효과, 황변성, 내오염성, 내화학적성 등에서 더 우수한 표면 물성을 나타내었다. 특히 적용예 1의 일반적인 하드 코팅 수지 조성물에서 효과적인 대전방지 기능을 얻기 힘들다는 결과와는 달리 적용예 4에서는 기존의 다른 표면물성에 큰 저하없이 10

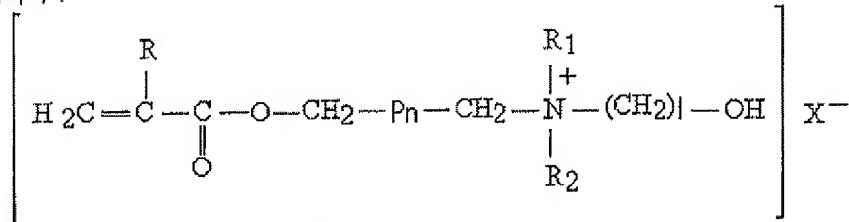
10Ω/cm²정도의 표면저항 값으로 낮출 수 있어 다양한 플라스틱 재료의 하드코팅 수지 조성물에 응용할 수 있다는 결과를 얻었다.

(57)청구의 범위

청구항1

하기 화학식 1로 표시되는 4급 암모늄염을 함유하는 단관능성 대전방지제.

화학식 1

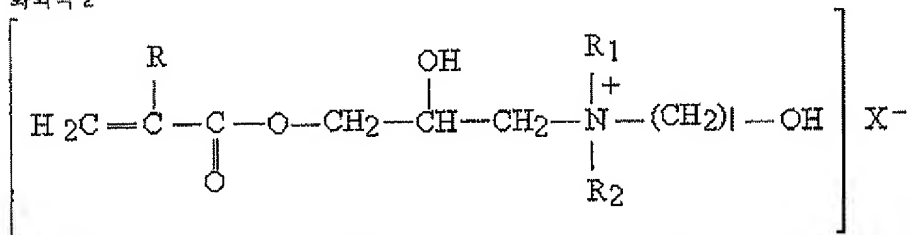


상기 화학식에서 R은 수소 또는 메틸기, R₁ 및 R₂는 서로 같거나 다르게 수소, 또는 하이드록시, 메틸, 할라이드, 아민기 및 카르복실기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기가 하나 또는 그 이상 치환된 선형의 탄소수 1~14의 알킬기, Pn은 결사슬에 하이드록시기를 갖는 탄소수 1~19의 알킬기, l은 1~14의 정수, X⁻는 1가의 무기 또는 유기산에 상응하는 등가물이다.

청구항2

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 4급 암모늄염을 함유하는 단관능성 대전방지제가 하기 화학식 2로 표시되는 화합물임을 특징으로 하는 4급 암모늄염을 함유하는 단관능성 대전방지제.

화학식 2



상기 화학식에서 R은 수소 또는 메틸기, R₁ 및 R₂는 서로 같거나 다르게 수소, 또는 하이드록시, 메틸, 할라이드, 아민기 및 카르복실

기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기가 하나 또는 그 이상 치환된 선형의 탄소수 1~14의 알킬기, ℓ 은 1~14의 정수, X^- 는 1가의 무기 또는 유기산에 상응하는 등가물이다.

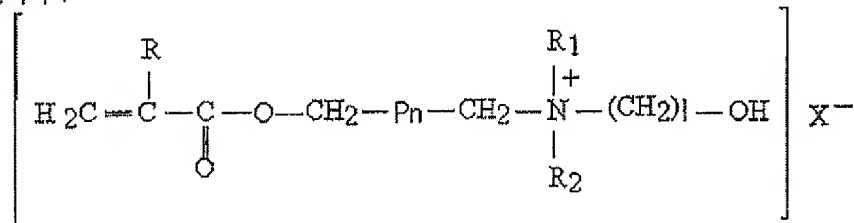
청구항3

제 1항에 있어서, 상기 X^- 가 초산, 클로로 아세트산, 아크릴산, 메타 아크릴산, 불소로 치환된 삼불소 초산, 메탄 설펜산, 불소로 치환된 메탄설펜산, 카프릭산, 또는 라우린산을 특징으로 하는 4급 암모늄염을 함유하는 단관능성 대전방지제.

청구항4

다양한 치환기를 갖는 1차, 2차, 또는 3차 아민에 무기산 또는 유기산과 당량비 1 : 1로 -10~30℃의 온도에서 반응시킨 화합물을 에폭시기를 갖는 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트와 1 : 1의 당량비로 30~60℃의 온도에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 4급 암모늄염을 함유하는 단관능성 대전방지제의 제조방법.

화학식 1



상기 화학식에서 R은 수소 또는 메틸기, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르게 수소, 또는 하이드록시, 메틸, 할라이드, 아민기 및 카르복실기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기가 하나 또는 그 이상 치환된 선형의 탄소수 1~14의 알킬기, Pn은 겔사슬에 하이드록시기를 갖는 탄소수 1~19의 알킬기, ℓ 은 1~14의 정수, X^- 는 1가의 무기 또는 유기산에 상응하는 등가물이다.

청구항5

제 4항에 있어서, 상기 1차 아민이 에탄올 아민, 프로판올 아민, 헥산올 아민, 옥타놀 아민, 노나놀 아민, 데카놀 아민, 운데카놀 아민, 도데카놀 아민, 테트라데카놀 아민 또는 이들에 상응하는 아민이고, 상기 2차 아민이 N-메틸에탄올 아민, N-에틸에탄올 아민, N-프로필에탄올 아민, 디에탄올 아민, N-메틸데카놀 아민, N-메틸도데실 아민, N-메틸테트라데카놀 아민, 또는 이들에 상응하는 아민이며, 상기 3차아민이 N,N-디메틸에탄올 아민, N,N-디에틸에탄올 아민, 2-[2-(디메틸아미노)에톡시]에탄올, 3-디메틸아미노-1-프로판올, 1-디메틸아미노-1,2-프로판다올, 1-디메틸아미노-2-프로판올, 1-디메틸아미노-10-데카놀, 1-디메틸아미노-11-운데카놀, 1-디메틸아미노-12-도데카놀, 1-디메틸아미노-14-테트라데카놀, N-메틸디에탄올 아민, 또는 이들에 상응하는 아민임을 특징으로 하는 4급 암모늄염을 함유하는 단관능성 대전방지제의 제조방법.

청구항6

제 4항에 있어서, 상기 무기산이 H_3PO_4 , HCl, HBr 또는 HI이고, 상기 유기산이 초산, 클로로 아세트산, 아크릴산, 메타 아크릴산, 불소로 치환된 삼불소 초산, 메탄 설펜산, 불소로 치환된 메탄 설펜산, 카프릭산, 또는 라우린산을 특징으로 하는 4급 암모늄염을 함유하는 단관능성 대전방지제의 제조방법.

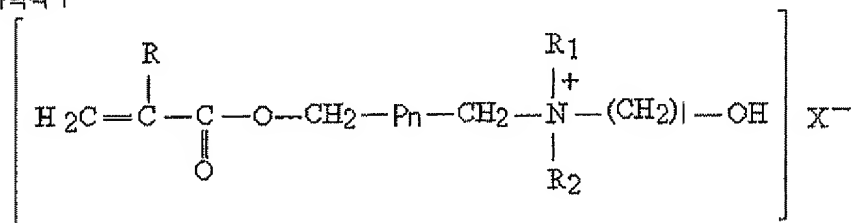
청구항7

제 4항에 있어서, 상기 에폭시기를 갖는 아크릴레이트가 6,7-에폭시 헥실 아크릴레이트, 5,6-에폭시 헥실 아크릴레이트, 4,5-에폭시 펜틸 아크릴레이트, 3,4-에폭시 부틸 아크릴레이트, 2,3-에폭시 프로필 아크릴레이트, 또는 이들에 상응하는 메타아크릴레이트임을 특징으로 하는 4급 암모늄염을 함유하는 단관능성 대전방지제의 제조방법

청구항8

적어도 2개 이상의 아크릴 그룹을 갖는 광경화형 울리고머 25~45중량%, 하기 화학식 1로 표시되는 대전방지 기능을 갖는 단관능성 아크릴 모노머 10~30중량%, 1관능성부터 다관능성을 갖는 반응성 희석제 및 물성 강화 아크릴 모노머 10~25중량%, 광개시제 3~6중량%, 평활성을 위한 기타 첨가제 0.2~0.4중량 %, 및 희석 용제로서 알코올 등을 함유하는 것을 특징으로 하는 영구 대전방지 기능을 갖는 광경화형 수지 조성물.

화학식 1



상기 화학식에서 R은 수소 또는 메틸기, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르게 수소, 또는 하이드록시, 메틸, 할라이드, 아민기 및 카르복실기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기가 하나 또는 그 이상 치환된 선형의 탄소수 1~14의 알킬기, Pn은 겔사슬에 하이드록시기를 갖는 탄소수 1~19의 알킬기, ℓ 은 1~14의 정수, X^- 는 1가의 무기 또는 유기산에 상응하는 등가물이다.

청구항9

제 8항에 있어서, 상기 적어도 2개이상의 아크릴 그룹을 갖는 광경화형 올리고머가 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스터 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트 및 실리콘 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상 선택됨을 특징으로하는 영구 대전방지 기능을 갖는 광경화형 수지 조성물.

청구항10

제 8항에 있어서, 상기 반응성 희석제 및 물성 강화 모노머가 하이드록시프로필아크릴레이트(HPA), 1,6-헥산디아크릴레이트(HDDA), 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(PETA), 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA), 트리메틸올프로판 에폭시에이트 트리아크릴레이트(TMPEOTA), 및 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트(DPHA)로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상 선택됨을 특징으로 하는 영구 대전방지 기능을 갖는 광경화형 수지 조성물.

청구항11

제 8항에 있어서, 상기 광개시제가 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 상기 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤과 벤조페논을 1 : 1로 혼합한 화합물, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온임을 특징으로 하는 영구 대전방지 기능을 갖는 광경화형 수지 조성물.

청구항12

제 8항의 광경화 수지 조성물을 염화비닐 수지, 메틸메타아크릴레이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 수지, 폴리 에스테르 필름 또는 유리 등의 다양한 기질에 2~40 μ m의 두께로 코팅처리 하여 얻은 영구 대전방지 기능을 갖는 투명한 프라스틱 제품.